

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-020716

(43)Date of publication of application : 23.01.1996

(51)Int.CI. C08L 71/10
C08J 3/21
C08J 5/00
C08L 81/06
//(C08L 71/10
C08L 39:06
C08L 71:00
C08L 39:04)

(21)Application number : 07-157759

(71)Applicant : HOECHST AG

(22)Date of filing : 23.06.1995

(72)Inventor : HELMER-METZMANN FREDDY
SCHNELLER ARNOLD

(30)Priority

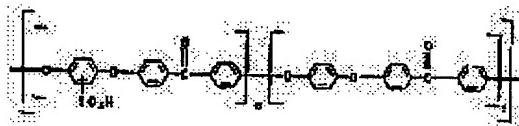
Priority number : 94 4422158 Priority date : 24.06.1994 Priority country : DE

(54) HOMOGENEOUS POLYMER ALLOY BASED ON SULFONATED AROMATIC POLYETHERKETONE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a homogeneous polymer alloy improved in mechanical properties, yield stress, and stability to acid and base by blending a sulfonated arom. polyetherketone with an arom. polysulfone.

CONSTITUTION: This homogeneous polymer alloy contains a sulfonated arom. polyetherketone and an arom. polysulfone in a wt. ratio of (1:99)–(99:1) and further contains 5–30 wt.% hydrophilic polymer selected from among polyvinylpyrrolidone, polyglycol dialkyl ethers, polyglycol dialkyl esters, etc. An example of the sulfonated arom. polyetherketone has repeating units represented by formula I (wherein a is 0.2–1; and c is 0–0.8 provided a+c=1) or formula II (wherein a is 0.2–1; and c is 0–0.8 provided a+c=1).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-20716

(43)公開日 平成8年(1996)1月23日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 L 71/10
C 0 8 J 3/21
5/00
C 0 8 L 81/06
// (C 0 8 L 71/10

識別記号 庁内整理番号
L Q K
C E Z
C E Z
L R F

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-157759
(22)出願日 平成7年(1995)6月23日
(31)優先権主張番号 P 4 4 2 2 1 5 8 . 4
(32)優先日 1994年6月24日
(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 590000145
ヘキスト・アクチングゼルシャフト
ドイツ連邦共和国、65926 フランクフルト・アム・マイン (番地なし)
(72)発明者 フレディ・ヘルマー・メッツマン
ドイツ連邦共和国デー-55126 マインツ,
ペーター・マイセンベルガー・ヴェーク
2
(72)発明者 アルノルト・シュネラー
ドイツ連邦共和国デー-55126 マインツ,
アウバッハシュトラーゼ 9 アー
(74)代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

(54)【発明の名称】スルホン化芳香族ポリエーテルーケトンをベースとする均一なポリマーAロイ

(57)【要約】

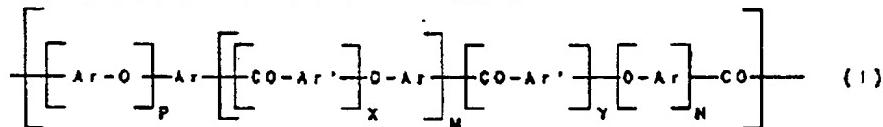
【目的】スルホン化ポリエーテルーケトンをベースとし、その水に対する吸着容量及び機械的性質が、混合物の成分及び／または混合比率を変化させることにより、制御されたかたちで調整できる均一なポリマーAロイを提供する。

【構成】主成分として、スルホン化芳香族ポリエーテルーケトンと少なくとも1種の芳香族ポリスルホンを含む均一なポリマーAロイ。

【効果】上記材料は良好な熱的及び機械的安定性を有し、特に、100℃を越える作動温度を有する電気化学セル用のカチオン交換体膜として際立ったものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1種のスルホン化芳香族ポリエーテルーケトンと少なくとも1種のポリスルホンとを含む均一なポリマーアロイであって、ポリスルホンが芳香族ポリスルホンであり、スルホン化ポリエーテルーケトン/ポリスルホンの重量比が1:99~99:1であり、アロイが、ポリビニルピロリドン、ポリグリコールジアルキ*



(式中、Arはパラ及び/またはメタ結合を有するフェニレン環であり、
Ar'-はフェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、もしくはアントリレンまたはその他の2価芳香族単位であり、
X、M及びNは互いに独立して0または1であり、
Yは0、1、2または3であり、
pは1、2、3または4であり、

※

*ルエーテル、ポリグリコールジアルキルエステル及びポリ-[1-(2-オキソ-1-ピロリジニル)エチレン-コ-1-(アセトキシ)エチレン]からなる群から選択される少なくとも1種の親水性ポリマーを5~30重量%含んでいる、前記ポリマーアロイ。

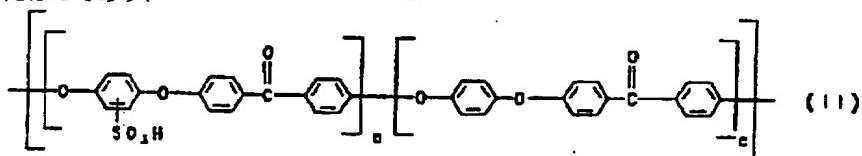
【請求項2】 式I:

【化1】

※また式I中、少なくとも20%、最高100%のO-Ar-O単位がSO₃H基により置換されている)の少なくとも1種のスルホン化芳香族ポリエーテルーケトンを含む、請求項1記載の均一なポリマーアロイ。

【請求項3】 式II:

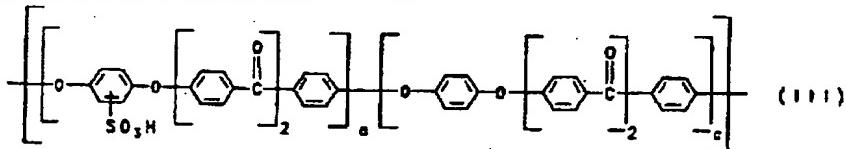
【化2】



(式中、aは0.1~1の数であり、cは0~0.8の数であり、a+cの合計は1である)、または式III:

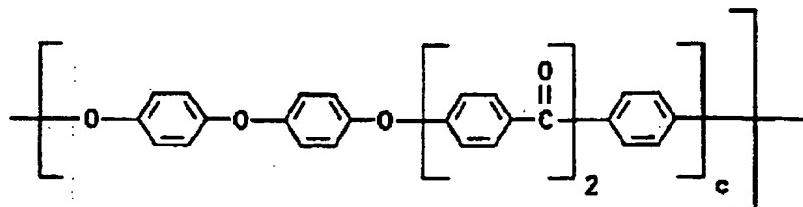
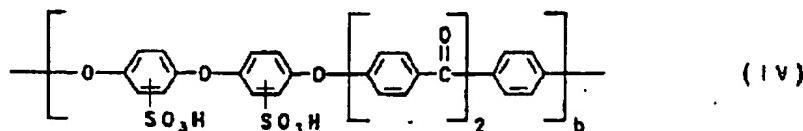
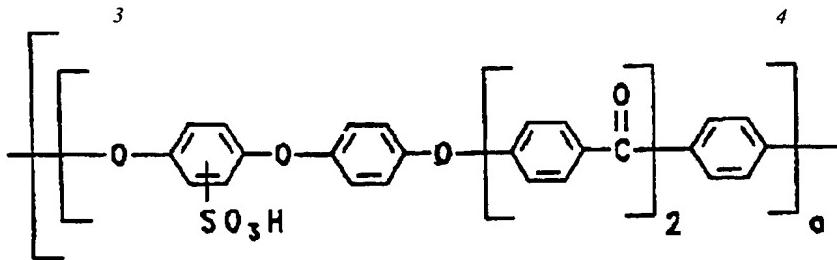
★【化3】

★



(式中、aは0.2~1の数であり、cは0~0.8の数であり、a+cの合計は1である)、または式IV:

【化4】

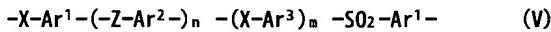


(式中、aは0.1～1の数であり、bは0～1の数であり、cは0～0.5の数であり、a+b+cの合計は1である)の少なくとも1種のスルホン化芳香族ポリエーテルーケトンを含む、請求項1または2記載のポリマーアロイ。

【請求項4】 スルホン化芳香族ポリエーテルーケトンが、式II、III及びIVの少なくとも2種の異なる繰り返し単位から形成されているスルホン化コポリマーである、請求項3記載のポリマーアロイ。

【請求項5】 スルホン化芳香族ポリエーテルーケトンが、重量平均で10,000～150,000 g/モルの範囲の分子量を有する、請求項1記載のポリマーアロイ。

【請求項6】 式V：



(式中、-Ar¹-は1,4-フェニレン基またはヘテロ芳香族もしくは(C₁₀～C₁₄)芳香族の2価の基であり、任意にスルホン酸基またはエーテル架橋を含み、任意に1または2の分岐もしくは非分岐のC₁～C₄-アルキルもしくはアルコキシ基または1以上のハロゲン原子により置換されており、

-Ar²-及び-Ar³は同一でも異なってもよく、1,2-フェニレン、1,3-フェニレン、1,4-フェニレンまたは4,4'-ビフェニル基であり、任意に1または2の分岐もしくは非分岐のC₁～C₄-アルキルもしくはアルコキシ基または1以上のハロゲン原子により置換されており、

-Z-は直接の結合であるか、または-O-、-S-、-C(H₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-SO₂-、または-X-Ar³-X-の2価の基の一つであり、

XはO、S、SO、COまたはSO₂であり、

nは整数であって、特に0、1または2であり、

mは整数であって、特に0、1または2である)の構造単位を有する少なくとも1種の芳香族ポリスルホンを含む、請求項1または2に記載のポリマーアロイ。

【請求項7】 式A、B、CまたはD

(A) -O-Ar-SO₂-Ar-

(B) -O-Ar-O-Ar-SO₂-Ar-

(C) -O-Ar-C(CH₃)₂-Ar-O-Ar-SO₂-Ar-

(D) -O-Ar-Ar-O-Ar-SO₂-Ar-

(式中、個々の基Arは互いに独立してフェニレン基またはヘテロ芳香族もしくはC₁₀～C₁₄芳香族の2価の基であり、任意にスルホン酸基またはエーテル架橋を含み、任意に1または2のC₁～C₄-アルキルもしくはC₁～C₄-アルコキシ基または1以上のハロゲン原子により置換されている)の少なくとも1種の芳香族ポリスルホンを含む、請求項1または2に記載のポリマーアロイ。

【請求項8】 ポリビニルピロリドンを含み、その分子量が重量平均で1000～300万、好ましくは20,000～200,000、特に40,000～100,000の範囲にある、請求項1記載のポリマーアロイ。

【請求項9】 重量平均の分子量が100～100,000、好ましくは250～80,000、特に500～50,000の範囲にあるポリグリコールジアルキルエーテルまたはポリグリコールジアルキルエステルを含む、請求項1記載のポリマーアロイ。

【請求項10】 非プロトン有機溶媒中にスルホン化芳香族ポリエーテルーケトン、芳香族ポリスルホン及び残

りのポリマー成分を含む溶液を調製し、次いで溶媒を除去することを含む、請求項1に記載の均一なポリマーアロイの製造方法。

【請求項11】芳香族ポリスルホンを非プロトン有機溶媒中で重縮合により製造し、該ポリスルホンの溶液を同じ溶媒中にスルホン化芳香族ポリエーテルーケトン及び適当な場合にはその他のポリマー成分を含む溶液と合わせ、次いで溶媒を除去する、請求項10に記載の方法。

【請求項12】成形製品、フィルム、対称及び非対称膜、コーティングまたは繊維の製造のための、及びカチオン交換体膜としての、請求項1記載のポリマーアロイの使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、均一な混合物の状態で、少なくとも1種のスルホン化芳香族ポリエーテルーケトン、少なくとも1種の芳香族ポリスルホン及び親水性ポリマーを含むポリマーアロイに係わる。本発明はさらに、前記ポリマーの製造及び使用に係わる。

【0002】

【従来の技術】均一なポリマーアロイを製造することにより材料としてのポリマーの性質を改変する原理は知られている。ポリマー材料の技術的に重要な性質は、実現できないことも多く、また別の方法、例えば共重合等により困難を要しないと実現できないものもあるが、本方法においては制御された様式で改良または調整することができる。均一なポリマーアロイを製造する可能性についての基本的な要件はアロイ成分が完全に混和性であることである。しかし、完全な混和性はポリマー系では普通の性質ではなく、通常は多数相系を形成する傾向がある(Polymer, Volume 24, page 60 (1983))。

【0003】今日の熱力学理論によても、混和性の予測に関しては限られた成果しかこれまでの所得られていない。それ故、自然によりポリマー—ポリマー相互作用に供与される実際の複雑さを考慮に入れた実用的な理論を開発できるかということについては疑問とされてきた(Macromolecules, Volume 16, page 753 (1983))。従って、今のところ個々の成分の性質からアロイの性質を確実性をもって予測するのには依然として程遠い状態であり、ポリマーをアロイ化することはやはり経験に頼るところが大きい(Olabisi, Robeson, Shaw: Polymer-Polymer-Miscibility, Academic Press, New York 1979, pages 321-327)。特に、高い相互作用を有するポリマーを含むポリマーアロイの均一な混和性は、この分野における非常に多くの実験的及び理論的成果にもかかわらず、予想できないものである(Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, Volume 21, page 11 (1983))。

【0004】しかし産業界においては、均一に混合されたポリマーアロイに対して大きな関心が寄せられてお

り、これはアロイ成分およびそれらの混合比率を変化させることにより、その性質を制御された様式で特定の要求に適合させることができることによるものである。具体的には、特に、今日の電気化学セル、例えば電気分解セルや燃料電池中で膜として使用されるイオン交換体材料の分野においては、特定の分野における使用に対して機械的性質を調整することが要求される。ここでは、これらの電気化学セル中においては、数千時間にわたる電気化学ユニットの作動の間、機械的に安定性を維持する必要がある支持されていないフィルムを使用する必要があるということを考慮に入れなければならない。さらに、塩基及び酸に対する適度な安定性、それと併せて甚だしく膨潤したりそれにより機械的性質を喪失したりすることのない最適な水吸収容量が材料に要求される。伝導性を最適化すること及びイオン交換体容量のエネルギー密度を増加させることは目標となるパラメーターとして求められる。

【0005】この分野においてこれまで使用されているイオン交換体材料、例えばNAFION(登録商標, Du Pont)は、膜電気分解セル及び膜燃料電池の作動温度を約80°C～100°Cに制限するが、これはその低い熱変形温度(heat distortion point)によるものである。スルホン化ポリエーテルーケトン及びポリエーテルースルホンのポリマーアロイを含む限外濾過及び微細濾過用の膜はGB 2 216 134により知られている。しかし、これらの膜は酸及び塩基中で低い化学抵抗しか有さない。さらにこれらの系の水についての吸収容量は不十分なものである。

【0006】

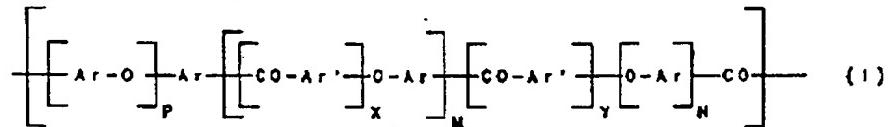
【発明が解決しようとする課題】従って本発明は、スルホン化ポリエーテルーケトンをベースとし、その水に対する吸収容量(absorption capacity)及び機械的性質を混合物の成分及び/または混合比率を変化させることにより制御された様式で調整できる、均一なポリマーアロイを提供するという目的に基づくものである。さらに、この新規な系は、化学物質及び熱に対して抵抗性を有するフィルムを生じるように加工可能でなければならぬ。これらのイオン交換体フィルムは公知の系よりも高い熱変形温度を有していなければならず、これは例えば膜電気分解セル及び膜燃料電池において少なくとも100°Cの作動温度を可能とするためである。さらに、この系のイオン交換体当量は制御された様式で調整可能でなければならない。

【0007】

【課題を解決するための手段】今回、少なくとも1種のスルホン化芳香族ポリエーテルーケトンと少なくとも1種のポリスルホンを含む均一なポリマーアロイであって、ポリスルホンが芳香族ポリスルホンであり、スルホン化ポリエーテルーケトン/ポリスルホンの重量比が1:50 99～99:1であり、アロイが、ポリビニルピロドン、ポ

リグリコールジアルキルエーテル、ポリグリコールジアルキルエステル及びポリ-[1-(2-オキソ-1-ピロリジニル)エチレン-コ-1-(アセトキシ)エチレン]からなる群から選択される少なくとも1種の親水性ポリマーを5~30重量%含むポリマー-アロイが見出された。ここでいう芳香族ポリスルホンは、特にポリエーテルスルホン、即ち、芳香族ジヒドロキシ成分と芳香族ジハロゲン成分とから形式上形成され、芳香族基がその構造単位の少なくとも1つにおいてスルホン単位を介して互いに結合されているポリマーを意味するものと理解される。このような製品は市販品として入手することができ、あるいは例えば "The Organic Chemistry of Sulfur", Wiley, New York, 1962, page 29; "Aromatic Nucleophilic Substitution", Elsevier, New York, 1968; R.N. Johnson, A.G. Farnham, R.A. Clendinning, W.F. Hale and C.N. Merriam: J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1967, 5, 2375に記載されるような、慣用の重縮合方法により製造できる。

【0008】スルホン化ポリエーテルーケトンは既に知*

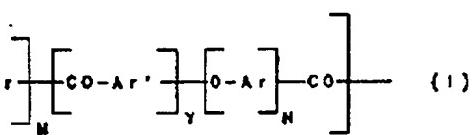


(式中、Arはパラ及び/またはメタ結合を有するフェニレン環であり、Ar'はフェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、もしくはアントリレンまたはその他の2価芳香族単位であり、X、M及びNは互いに独立して0または1であり、Yは0、1、2または3であり、pは1、2、3または4であり、また式I中、20%~100%のO- SO_3H 基により置換される。)

*られている。これらは慣用のスルホン化方法により製造できるが（例えば、EP-A-008 895またはEP-A-041 780に従って）、新規な方法（ヨーロッパ特許出願O 575 807）によっても入手できる。これらは、高い熱抵抗性、優れた親水性、及びN-メチル-ピロリドンあるいはN,N-ジメチルホルムアミドのような有機溶媒中の良好な溶解性により区別される。前記スルホン化芳香族ポリエーテルーケトン及び前記芳香族ポリスルホンは、好ましくは、本発明のポリマー-アロイ中に1:9~9:1の重量比で存在する。前記ポリマー-アロイがポリ-N-ビニル-2-ピロリドン、及び/または、N-ビニル-2-ピロリドン及び酢酸ビニルのコポリマーをも含んでいる場合は、スルホン化芳香族ポリエーテルーケトンの含量が60~80重量%であり、芳香族ポリスルホンの含量が10~20重量%であると有利である。

【0009】スルホン化芳香族ポリエーテルーケトンが、式I：

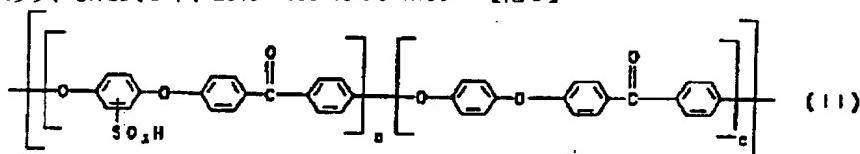
【化5】



※フェニレン-O単位が SO_3H 基により置換されている)の繰り返し単位から形成されると有利である。式I中の指標p、X及びMは、好ましくは、p = 2 - (1-X)・Mであるように互いに調整される。

【0010】式III：

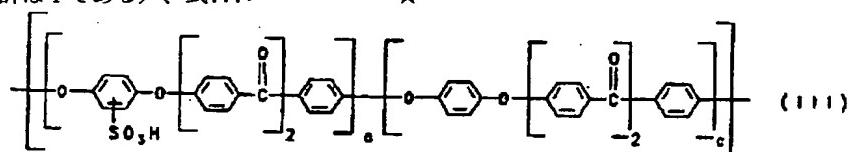
【化6】



(式中、aは0.2~1の数であり、cは0~0.8の数であり、a+cの合計は1である)、式III：

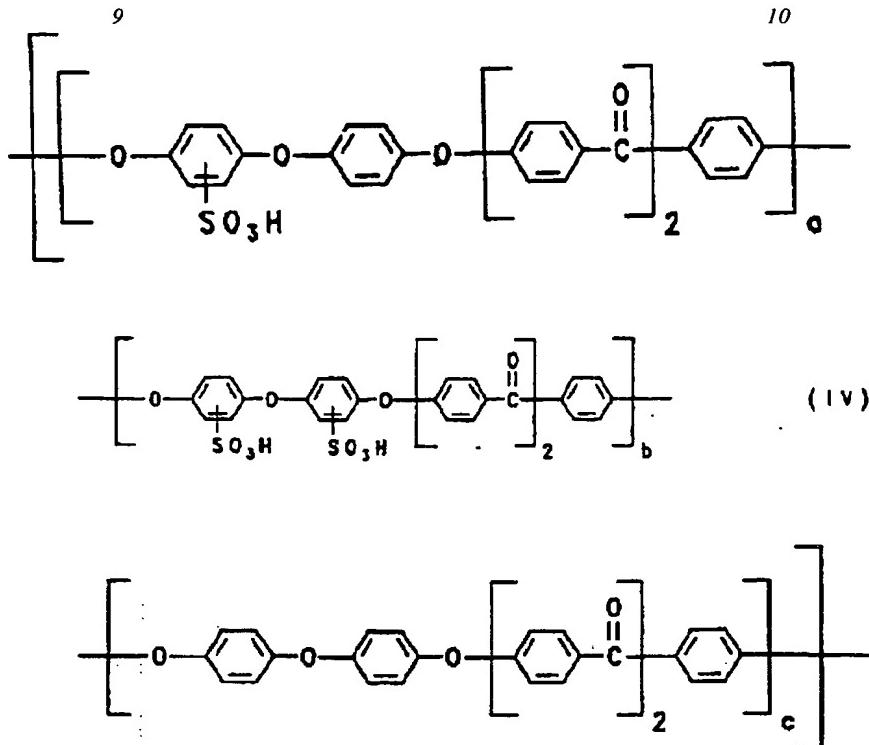
★【化7】

★



(式中、aは0.2~1の数であり、cは0~0.8の数であり、a+cの合計は1である)、及び式IV：

【化8】



(式中、aは0~1の数であり、bは0~1の数であり、cは0~0.5の数であり、a+b+cの合計は1である)のスルホン化ポリエーテルーケトンが好ましくは使用される。

【0011】さらに、式II、III及びIVの少なくとも2種の異なる繰り返し単位からなるスルホン化ポリエーテルーケトンも使用できる。これらは、式II、III及びIVの単位(但しスルホン酸基を含まない)の共重合および得られたコポリマーのその後のスルホン化により製造できる。使用されるスルホン化ポリエーテルーケトンは、好ましくは、重量平均で10,000~150,000 g/モルの範囲、特に20,000~100,000 g/モルの範囲の分子量を有する。スルホン化ポリエーテルーケトンは、慣用のスルホン化方法(例えばEP-A-008895、EP-A-041780)により製造できる。スルホン化は好ましくはヨーロッパ特許出願0 575 807に記載された方法により行われる。

【0012】本発明のポリマーアロイは、好ましくは、芳香族ポリスルホンとして、式(V):



(式中、-Ar¹-は1,4-フェニレン基またはヘテロ芳香族もしくはC₁₀-C₁₄-芳香族の2価の基であり、任意にスルホン酸基またはエーテル架橋(ether bridges)を含み、任意に1または2の分岐もしくは非分岐のC₁-C₄-アルキルもしくはアルコキシ基または1以上のハロゲン原子、例えば、塩素、フッ素または臭素により置換されており、-Ar²-及び-Ar³-は同一でも異なってもよく、1,2-フェニレン、1,3-フェニレン、1,4-フェニレンまたは4,4'-ビフェニル基であり、任意に1または2の分岐もしくは

しくは非分岐のC₁-C₄-アルキルもしくはアルコキシ基または1以上のハロゲン原子により置換されており、-Z-は直接の結合であるか、または-O-、-S-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-SO₂-、または-X-Ar³-X-の2価の基の1つであり、ここで-Ar³-は上記の意味を有し、XはO、S、SO、COまたはSO₂であり、nは整数であって、特にn=0、1または2であり、mは整数であって、特にm=0、1または2である)の構造単位を有するものを少なくとも1種含む。

【0013】芳香族基Ar¹の例は、4,4'-ビフェニル基及びアントラニレン基である。Ar¹を誘導できるヘテロ芳香族化合物の例は、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンズイミダゾール及び4-フェニルイミダゾールである。好ましいポリスルホンは、式Vのポリエーテルースルホン及びコポリエーテルースルホンであり、これらは構造単位A、B、C及び/またはD

(A) -O-Ar-SO₂-Ar-

(B) -O-Ar-O-Ar-SO₂-Ar-

(C) -O-Ar-C(CH₃)₂-Ar-O-Ar-SO₂-Ar-

(D) -O-Ar-Ar-O-Ar-SO₂-Ar-

(式中、Arは上記のAr¹、Ar²及び/またはAr³の意味を有することができる)からなる。

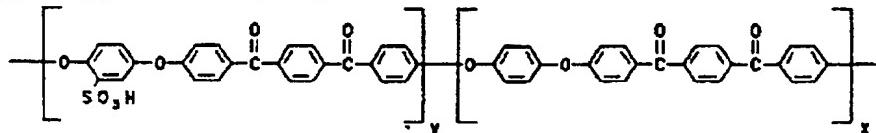
【0014】アロイ化されるポリビニルピロリドン(PV P)及びコポリビニルピロリドン-ポリ酢酸ビニル=ポリ-[1-(2-オキソ-1-ビロリジニル)エチレン-コ-1-(アセトキシ)-エチレン](CoPVPAcと略す)の分子量は、重量平均で通常1000~300万、好ましくは20,000~200,000、特に40,000~100,000である。任意に存在

11

するポリエチレングリコールジエステルは、1～3個の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸または7～11個の炭素原子を有する芳香族カルボン酸から誘導される。任意に存在するポリエチレングリコールジエーテルの末端エーテル基はアルキル基であり、好ましくは1～8個の炭素原子を有するものである。いずれの場合においても、分子量は重量平均で、通常100～100,000、好ましくは250～80,000、特に500～50,000である。ポリエチレングリコールジメチルエーテル及びジアセテートが特に好みしい。

【0015】本発明の均一に混合されたポリマーAロイは、少なくとも1種のスルホン化芳香族ポリエーテルーケトン、少なくとも1種のポリスルホン及び少なくとも1種の上記の親水性ポリマー、例えばポリビニルピロリドン及び／またはCoPVPAcを非プロトン(protic)有機溶媒中に含む混合溶液から製造できる。このためには、例えば、ポリスルホンを対応する溶媒中に溶解し、スルホン化ポリエーテルーケトン及び親水性ポリマーを適当な濃度に溶解し、次いで特定のポリマー溶液の混合物を計算された量の比率で製造することができる。使用できる非プロトン(protic)親水性溶媒は、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンまたはN,N-ジメチルアセトアミドである。あるいはまた、重縮合が終了した後にスルホン化ポリエーテルーケトン及び親水性ポリマーを乾燥形態で直接ポリスルホン溶液に添加することもできる。本発明のポリマーAロイは、例えば蒸発によって、あるいはアセトンまたはイソプロピルアルコールのような適当な沈殿剤中の沈殿によって、溶媒を除去することにより溶液から単離することができ、そしてさらに処理して中間生成物

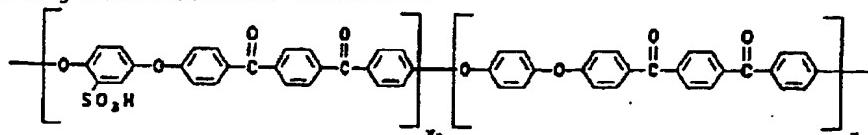
(顆粒または粉末)を生成させることができる。そして*



$y = 0.70$

スルホン化ポリエーテルーケトンII(PEK-II)。硫酸中25℃で測定して0.22 dl/gの固有粘度を有し、下記式の繰り返し単位を有する。

【化10】



$y = 1$

【0018】スルホン化ポリエーテルーケトンIII(PEK-III)。硫酸中25℃で測定して0.5 dl/gの固有粘度を有

し、下記式の繰り返し単位を有する。

【化11】

12

*これは原料として例えば、成形製品、フィルム、繊維、膜またはコーティングの製造に使用でき、また一般的にはカチオン交換体材料としてそれ自体あるいは2極系においてアニオン交換体と組み合わせて使用することができる。

【0016】スルホン化ポリエーテルーケトン及び芳香族ポリスルホンをベースとする、本発明の均一に混合されたポリマーAロイの有利な性質は、例えばスルホン化ポリエーテルーケトンと比較して改良された機械的性質であり、改善された降伏応力(yield stress)は特に有利である(表3)。さらに、酸及び塩基に対するポリマーAロイの改善された安定性が強調されるべきである。Aロイの親水性は、ポリビニルピロリドン、CoPVPAcまたはポリエチレングリコールジエーテルもしくはポリエチレングリコールジエステルを添加混合することにより、上記の性質を失うことなく制御された様式で調整される(表3)。前記ポリマーAロイのもう1つの重要な性質は、純粋なスルホン化ポリエーテルーケトンと比較してそのガラス転移温度がより高いことである。従つて、これらの材料はより高い作動温度で使用することができる。これは電気化学的使用において特に重要である。本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明する。

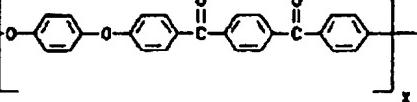
【0017】

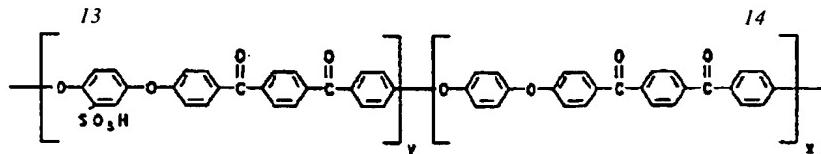
【実施例】以下のポリマーを調製するか、あるいはその市販の製品を使用した。それぞれの場合、指数 $x+y$ の合計は1である。スルホン化ポリエーテルーケトンI(P-EK-I)。硫酸中25℃で測定して0.7 dl/gの固有粘度を有し、下記式の繰り返し単位を有する。

【化9】

スルホン化ポリエーテルーケトンII(PEK-II)。硫酸中25℃で測定して0.22 dl/gの固有粘度を有し、下記式の繰り返し単位を有する。

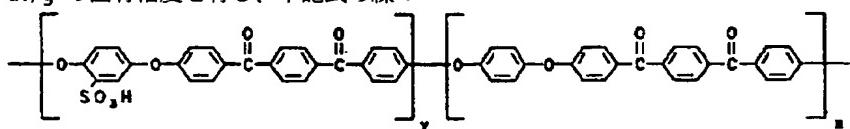
【化10】



 $\gamma = 0.75$

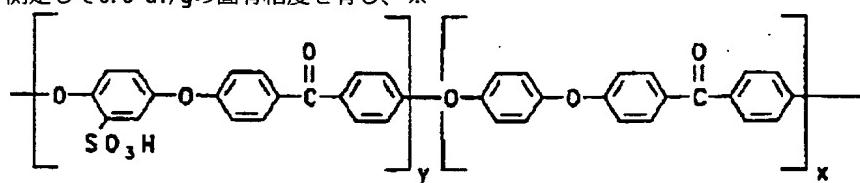
*り返し単位を有する。

スルホン化ポリエーテルーケトンIV(PEK-IV)。硫酸中25°Cで測定して0.57 dl/gの固有粘度を有し、下記式の繰*

 $\gamma = 0.64$

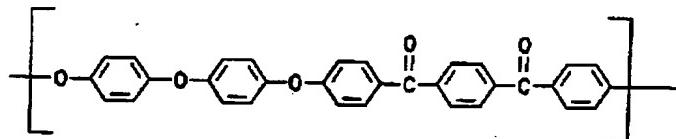
※下記式の繰り返し単位を有する。

【0019】スルホン化ポリエーテルーケトンV(PEK-V)。硫酸中25°Cで測定して0.6 dl/gの固有粘度を有し、※

 $\gamma = 0.70$

★り返し単位からなる。

スルホン化ポリエーテルーケトンVI(PEK-VI)。硫酸中25°Cで測定して0.65 dl/gの固有粘度を有し、下記式の繰★



(式中、繰り返し単位あたり1.38個のO-フェニレン-O単位がSO₃H基を有する)

【0020】ポリ-N-ビニルピロリドン(PVP, Luvisko I(登録商標) K30, BASF)、及びN-ビニル-2-ピロリドンと酢酸ビニルとのポリマー(CoPVPAc, Kollidon(登録商標) VA 64, BASF)を、重量平均で40,000の分子量で使用した。使用したポリアリールースルホンは、ULTRASON(登録商標) E 1000(BASF, PES I, 低粘度配合物) ; ULTRASON(登録商標) S 2000(BASF, PES II, 中程度の粘度の配合物)及びRADEL(登録商標) R5000(Union Carbide, PES III)であった。重量平均で500及び2000の分子量のポリグリコールジメチルエーテル(PG, HOECHST A 6)を使用した。

【0021】実施例1~20

アロイ製造のため的一般的指示

個々のアロイの組成は表1及び2にまとめた。スルホン化ポリエーテルーケトン、芳香族ポリスルホン、ポリビニルピロリドン及び/またはポリグリコールをN-メチルピロリドン(10%強度(w/w)溶液)中に種々の重量比で溶

解した(表1及び2を参照)。これらの溶液をガラスプレート上にナイフコーティングした。その後溶媒を除去した(減圧下80°Cで24時間)。乾燥後、得られたフィルムを水で数回処理し、再び乾燥した(減圧下80°Cで24時間)。全てのフィルムは透明で延性があり、即ち、それらはそれぞれ破壊することなく折り畳むことができた。

表3は、芳香族ポリスルホンとアロイ化することによって、スルホン化ポリエーテルーケトンの降伏応力を改善

40 できることを示している。アロイの親水性(水の吸収)は、ポリビニルピロリドンまたはポリグリコールジメチルエーテルを添加混合することによって制御された様式で調整できる(表4を参照)。さらにこれらのブレンド物は、スルホン化ポリエーテルーケトンと比較して、酸または塩基に対して有意に改善された安定性を示す。スルホン化ポリエーテルーケトンのフィルムは、30%強度のNaOHまたはKOH中での短い貯蔵時間後に既に脆くなり、折り畳み試験で破断するが、スルホン化ポリエーテルーケトンと、ポリスルホン及び/またはポリビニルピロリドン及び/またはポリグリコールジメチルエーテル

50

15

とのブレンド物は30% 強度のNaOHまたはKOH 中での数日間の貯蔵の後も機械的に安定なままである。ブレンド物の高いガラス転移温度により、140 °Cを越える温度でこれらのイオン交換体物質を使用できることが保証される*

* (表1及び2を参照)。実施例1~15、21及び22は比較例である。実施例16~20は本発明によるものである。

【表1】

表1：スルホン化ポリエーテルーケトン及びポリスルホンのアロイ

実施例	PEK [%]	PES [%]	Tg a [°C]	IEC b [mmol/g]
1	PEK I [100]	PES 0	150	1.7
2	PEK II [100]	PES 0	132	2.1
3	PEK III [100]	PES 0	153	1.6
4	PEK IV [100]	PES 0	165	1.4
5	PEK I [80]	PES I [20]	184	1.3
6	PEK I [60]	PES I [40]	198	0.96
7	PEK I [40]	PES I [80]	222	0.64
8	PEK II [60]	PES I [40]	185	1.26
9	PEK III [80]	PES I [20]	180	1.31
10	PEK III [60]	PES I [40]	189	0.98
11	PEK IV [80]	PES I [20]	192	1.13
12	PEK I [80]	PES II [20]	175	1.3
13	PEK III [60]	PES II [40]	156	0.98
14	PEK I [80]	PES III [20]	183	1.3
15	PEK III [60]	PES III [40]	176	0.98
21	PEK V [80]	PES II [20]	148	1.36
22	PEK V [60]	PES II [40]	153	1.0

【0022】凡例

a: Tg = Perkin からの装置、Series DSC 7により20°C の加熱速度でDSC(示差走査熱量測定)により測定したガラス転移温度。各測定の前に、試料は室温で24時間水中に貯蔵し、その後測定した。それにより得られた値は実用において関連する使用温度の範囲についての比較の基準となり、乾燥試料のガラス転移点よりも低いものであ

る。

b: IEC = 0.1 規定NaOH のジメチルスルホキシド中のポリマー電解質の滴定により測定するか、元素分析から得られた硫黄の炭素に対するパーセント含量の比率から計算したイオン交換体容量。

【表2】

表2：スルホン化ポリエーテルーケトン、ポリスルホン、ポリビニルピロリドン及びポリグリコールジメチルエーテルのアロイ

実施例	混合物の成分の濃度(重量%)					
	PEK [%]	PES [%]	PVP [%]	PG 500 [%]	Tg [°C]	IEC [mmol/g]
16	PEK I [80]	PES I [15]	PVP [5]	PG 500 [0]	178	1.3
	[80]	[15]	[5]	[0]		
17	PEK I [80]	PES I [10]	PVP [5]	PG 500 [5]	165	1.3
	[80]	[10]	[5]	[5]		
18	PEK I [80]	PES I [15]	PVP [0]	PG 500 [5]	172	1.3
	[80]	[15]	[0]	[5]		
19	PEK I [60]	PES I [20]	PVP [20]	PG 500 [0]	153	0.96
	[60]	[20]	[20]	[0]		
20	PEK I [60]	PES I [20]	PVP [0]	PG 500 [20]	155	0.96
	[60]	[20]	[0]	[20]		

表1の後の凡例を参照

【表3】

表3：実施例によるポリマーアロイから得たフィルムの機械的データ

実施例	弾性率 [GPa]	破断伸び [%]	降伏応力 [MPa]
1	2.3	124	17

17			18
5	2.3	113	30
6	2.8	108	44
7	3.0	95	56
9	2.7	120	36
12	2.4	115	28
13	2.4	103	26
14	2.6	117	40
15	3.1	109	38
16	2.1	132	19
17	2.0	145	15
18	2.1	140	17
19	2.4	135	12
20	2.2	128	14
21	2.3	108	24
22	2.6	98	27

【0023】製造された材料の機械的性質を測定するため、試料を室温で24時間水中に貯蔵し、表面を軽くたたいて乾燥した後、以下の条件下で測定を行った。

試験装置: Instron(登録商標) 4302 (Instron, Offenbach, Germany)

試験標本: 溶液からキャストしたフィルム

標本寸法: 長さ 50 mm、幅 10 mm、厚さ: 0.25 mm

試験規格: 1 kN 負荷セル

クランプ長: 35 mm

* 【0024】動的転位トランスデューサによる弾性率 (E modulus(modulus of elasticity))の測定

測定長: 10 mm

測定速度: 0.35 mm伸びまで1 mm/ 分

20 【0025】横断経路上の測定

測定長: 35 mm

測定速度: 0.35 mmまで 1 mm/分、次いで破断まで50 m
m/分に変更

* 【表4】

表4 : ASTM D 4019-81による水吸収試験

実施例	1水含量重量%				標準偏差
	最小	最大	² M	測定数	
1	11.5	12.1	11.8	4	± 0.25
5	7.14	7.87	7.5	4	± 0.24
6	4.52	4.90	4.72	4	± 0.16
7	3.27	3.62	3.44	3	± 0.29
13	4.23	4.65	4.44	4	± 0.20
14	6.64	7.10	6.88	4	± 0.25
15	5.3	6.2	5.75	4	± 0.10
16	13.2	13.9	13.5	3	± 0.19
17	17.4	18.1	17.5	2	± 0.24
18	15.3	15.9	15.6	3	± 0.34
19	25.3	25.9	25.6	3	± 0.40

1 乾燥重量に基づく

2 M = 平均

【0026】製造した材料の水についての吸収容量をASTM D 4019-81に従って測定するために、試料を23°C、相対大気湿度85% で少なくとも210 日間貯蔵した。次い

で、上記の標準に従って、上昇された温度において試料から放出された水の量 (水含量重量%) を電量分析により測定した。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C O 8 L 39:06

71:00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(11)

特開平8-20716

39:04)